

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-097961

(43)Date of publication of application : 10.04.1990

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

(21)Application number : 63-249732

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 05.10.1988

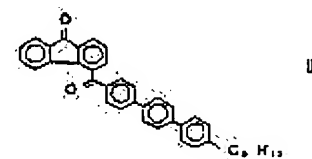
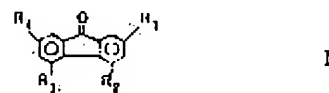
(72)Inventor : AKASAKI YUTAKA
AONUMA HIDEKAZU
HONGO KAZUYA
SATO KATSUHIRO
NUKADA KATSUMI
MARUMO AKIO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the electrifiability, the photosensitivity and the durability of the subject body by incorporating a specified fluorenone compd. in the sensitive body.

CONSTITUTION: The sensitive body is formed by laminating a charge generating layer (a) and a charge transfer layer on a substrate body, and a charge generating pigment (a1) having positive hole transferring property and the fluorenone compd. (a2) shown by formula I are incorporated in the layer (A). In the formula, R1-R4 are each hydrogen atom or alkyl group, etc. The component (a2) is preferably incorporated in the component (a1) in an amount of 0.01-2 equivalents on the basis of the component (a1) and is composed of a compd. shown by formula (II), etc. The component (a14) is preferably composed of a phthalocyanine type, a squarylium type or a perylene type pigment.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-97961

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)4月10日

G 03 G 5/06

3 1 4 B

6906-2H

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全18頁)

⑯ 発明の名称 電子写真感光体及び画像形成方法

⑰ 特 願 昭63-249732

⑱ 出 願 昭63(1988)10月5日

⑲ 発 明 者 赤 崎 豊 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社
竹松事業所内

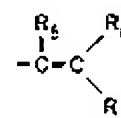
⑲ 発 明 者 青 沼 英 一 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社
竹松事業所内

⑲ 発 明 者 本 郷 和 哉 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社
竹松事業所内

⑳ 出 願 人 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂3丁目3番5号
社

㉑ 代 理 人 弁理士 渡 部 剛
最終頁に続く

明細書

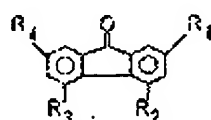


1. 発明の名称

電子写真感光体及び画像形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体上に電荷発生層と電荷輸送層を順次積層してなる電子写真感光体において、該電荷発生層が結着樹脂中に正孔輸送性の電荷発生顔料と、下記一般式(I)で表わされるフルオレノン化合物とを含有することを特徴とする電子写真感光体。



(I)

(但し、R₅ は水素原子又はアルキル基を示し、R₆ 及びR₇ は、少なくともその一方が置換非置換フェニル基を示し、他方が水素原子を示すビニル基を示す)

(2) フルオレノン化合物が、正孔輸送性の電荷発生顔料に対して0.01~2 当量含まれることを要とする請求項1記載の電子写真感光体。

(3) 正孔輸送性の電荷発生顔料が、フタロシアン系顔料、スクエアリリウム系顔料又はベリリウム系顔料である請求項1記載の電子写真感光体。

(4) 請求項1記載の電子写真感光体の表面を、負帯電させた後、画像露光を施して静電潜像を形成する。

特開平2-97961 (

法。

⑤ 請求項1記載の電子写真感光体の表面を一様に負帯電させた後、第1の画像露光を施して第1の静電潜像を形成し、該第1の静電潜像の低電位部に負に帯電したトナーを付着させて第1のトナー像を形成し、次いで、第2の画像露光を施して第2の静電潜像を形成し、該第2の静電潜像の高電位部に正に帯電した第2のトナーを付着させて第2のトナー像を形成し、該第1及び第2のトナー像の極性を一方の極性に揃えた後、該第1及び第2トナー像を保持する電子写真感光体に転写材を重ね合わせ、該転写材の裏面より該第1及び第2トナー像の極性と逆極性の電荷を付与し、第1及び第2トナー像を転写材上に転写することを特徴とする画像形成方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電子写真感光体及びそれを用いた画像形成方法に関し、特に、導電性支持体上に電荷

発生層、電荷輸送層を順次積層してなる電子写真感光体に関する。

従来の技術

従来、電子写真感光体としては、セレン、イン合金、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機光導電性材料を用いたものが主に用いられてきた。しかしながら、無機光導電性材料を用いた電子写真感光体は、製造性、コスト、可塑性等の点で欠点があった。

近年、無機光導電性材料の欠点を解決するために、有機光導電性材料を用いた電子写真感光体の研究が盛んに進められ、ポリビニルカルbazon及び2,4,7-トリニトロフルオレンンからなる移動道体を用いた電子写真感光体、ピリリウ、とアルキリデンジアリーレンとの共晶錯体を用いた電子写真感光体などが知られている。

又、最近、光を吸収して電荷を発生する機能と電荷を輸送する機能とを各々別個の層に機能分担させた電子写真感光体が提案され、例えば、ビスアゾ顔料/ピラゾリン誘導体を含む

る積層型のもの等が提案されている。(例えば、特開昭58-16247号公報参照)

更に近年、電荷輸送層中に、電子供与性電荷移動物質と共に、シアノビニル化合物を含有させて、残留電位の増加を防止することも提案されている。(特開昭58-7643号公報)

発明が解決しようとする課題

しかしながら、これ等有機光導電性材料を用いた電子写真感光体は、光感度が低く、感光体としては、未だ十分なものではなかった。又、電荷発生層と電荷輸送層とに機能分離された積層型の電子写真感光体も、実用上充分満足のいくものが得られていない。

即ち、従来提案されているような、支持体上に電荷発生層と電荷輸送層とを順次積層してなる積

この様な問題は、感光体上の非露光部をトナーで現像した後、トナー像を紙のような転写材に転写する通常のプロセスにおいても見られるが、に感光体を一様に負に帯電して静電潜像を形成し、現像によってトナー像を形成し、転写に際して正電荷を付与する工程を含む画像形成方法において顕著にみられる。即ち、上記感光体の露光部及び非露光部の電位が、大巾にサイクル変動をきたるために、初回画像と多数枚複写後の画像とで転写画像の濃度が著しく異なったり、複写画像にカブリが生じてしまったり、又、多枚複写後に転写用紙のサイズを変更して、大きいサイズにした場合には、転写用紙上で転写用紙の差に相当する部分の転写濃度が高くなったり、カブリが生じたりするといった欠点が見られた。

特開平2-97961 (

安定であり、露光部及び非露光部の電位が多数枚複写時においても安定な電子写真感光体を提供することにある。

本発明の他の目的は、感光体を一様に負に帯電し、静電潜像を形成した後、静電潜像の低電位部に負に帯電したトナーを付着させてトナー像を形成し、一定の極性の電荷を付与することにより転写を行う工程を含む画像形成方法に使用することにより適した電子写真感光体を提供することにある。

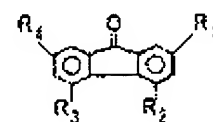
本発明の更に他の目的は、感光体を一様に負に帯電し、静電潜像を形成した後、静電潜像の低電位部に負に帯電したトナーを付着させてトナー像を形成し、一定の極性の電荷を付与することにより転写を行う工程を含む電子写真プロセスに適用した場合、露光部及び非露光部の電位が大幅にサイクル変動を起すことなく、均一な画像濃度の画像を得ることができる電子写真画像形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段及び作用

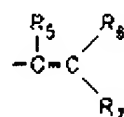
本発明の上記目的は、支持体上に電荷発生層と

電荷輸送層を順次積層してなる電子写真感光体において、該電荷発生層が結着樹脂中に正孔輸送性の電荷発生顔料と、下記一般式(Ⅰ)で表わされるフルオレノン化合物とを含有させたものを用いることによって達成される。

即ち本発明の電子写真感光体は、支持体上に電荷発生層と電荷輸送層を順次積層してなる電子写真感光体において、該電荷発生層が結着樹脂中に正孔輸送性の電荷発生顔料と、下記一般式(Ⅰ)で表わされるフルオレノン化合物とを含有することを特徴とする。



〔式中、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ水素原子、キル基、アルコキシカルボニル基、アリールシカルボニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、キルカルボニル基、アリールカルボニル基、式



(但し、 R_5 は水素原子又はアルキル基を示し、 R_6 及び R_7 は、少なくともその一方が置換又は非置換フェニル基を示し、他方が水素原子を示す)で示されるビニル基を示す]

以下、本発明の電子写真感光体について説明する。

第1図ないし第4図は、本発明の電子写真感光体の積層構造を示す模式的断面図である。第1図においては、導電性支持体3上に、電荷発生層1及び電荷輸送層2が順次設けられている。第2図においては、導電性支持体3と電荷発生層1の間の下引層4が設けられている。第3図においては、

について説明する。

導電性支持体としては、アルミニウム、銅、亜鉛、ニッケル等の金属のドラム、及びシー紙、プラスチック又はガラス上にアルミニウム、銅、金、銀、白金、パラジウム、チタン、ニルクロム、ステンレス鋼、銅-インジウム金属を蒸着するか、酸化インジウム、酸化錫導電性金属化合物を蒸着するか、金属箔をラートするか、またはカーボンブラック、酸化ジウム、酸化錫-酸化アンチモン粉、金属粉結着樹脂に分散し、塗布することによって導電したドラム状、シート状、プレート状のものの公知の材料を用いることができる。

更に必要に応じて、導電性支持体の表面は質に影響のない範囲で各種の処理を行うこと

特開平2-97961 (

の方法としては、サンドブラスト法、液体ホーニング法、砥石研磨法、バフ研磨法、ベルトサンダー法、ブラシ研磨法、スチールウール法、酸エッチング法、アルカリエッチング法、電気化学エッチング法等が使用できる。

又、導電性支持体と電荷発生層の間に更に下引層を設けてもよい。この下引層は、積層構造からなる感光層の帯電時において、導電性支持体から感光層への電荷の注入を阻止すると共に、感光層を導電性支持体に対して、一体的に接着保持させる接着層としての作用、或いは、場合によっては、導電性支持体の光の反射防止作用などを示す。

この下引層に用いる接着樹脂は、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール、水溶性ポリエステル、ニトロセルロース、カゼイン、ゼラ

チンなどの公知の樹脂を用いることができる。

又、下引層の厚みは、0.01~10 μ m、好ましくは0.05~3 μ mが適当である。更に下引層を設けるに用いる塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、メテンコーティング法などの通常の方法を用いることができる。

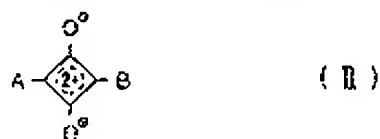
本発明において、導電性支持体上の感光層を成する電荷発生層は、正孔輸送性の電荷発生層と、上記一般式(I)で示されるフルオレノン化合物及び結合樹脂を含有する。

フルオレノン化合物と共に用いられる電荷発生層は、それ自身が正孔輸送性を有することゝ要である。電荷発生層が正孔輸送性であるかを判定するには、その原料を蒸着又は溶媒に分散して基板に塗布し、重層を作成し、それを正又は負に帯電させて光減衰を測定する方法を用いればよい。本発明において、「正

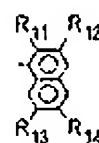
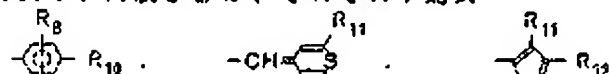
送性の電荷発生原料」とは、上記の判定方法において、負帯電時の光減衰に比べて、正帯電時の光減衰の大きいものをいう。

本発明において、正孔輸送性の電荷発生原料としては、スクエアリリウム系原料、フタロシアニン系原料、ペリレン系原料等をあげることができる。

スクエアリリウム系原料としては、下記一般式(II)で示されるものをあげることができる。



(式中、A及びBは、それぞれ下記式



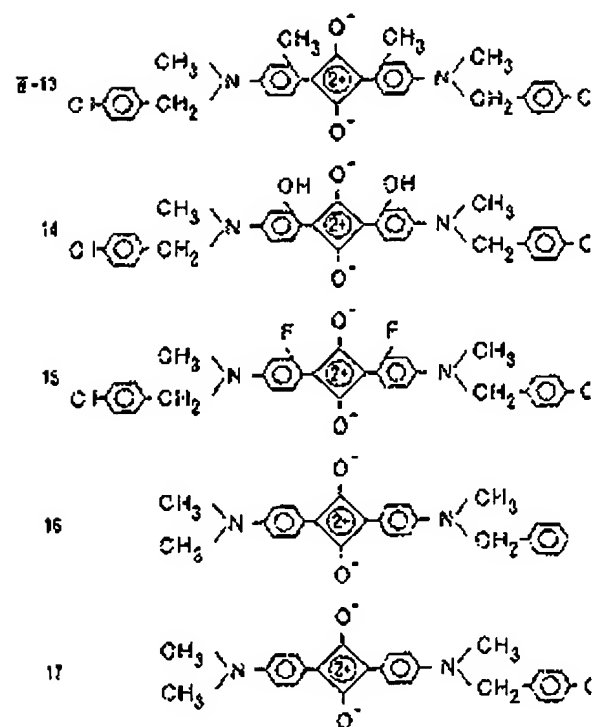
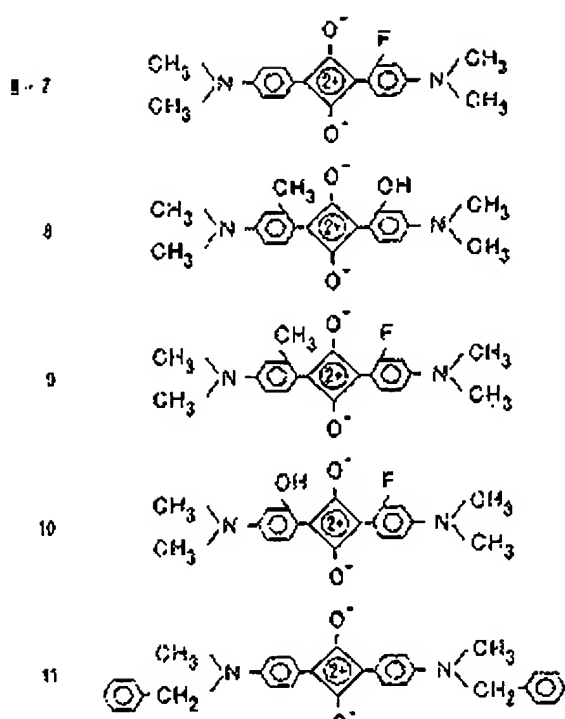
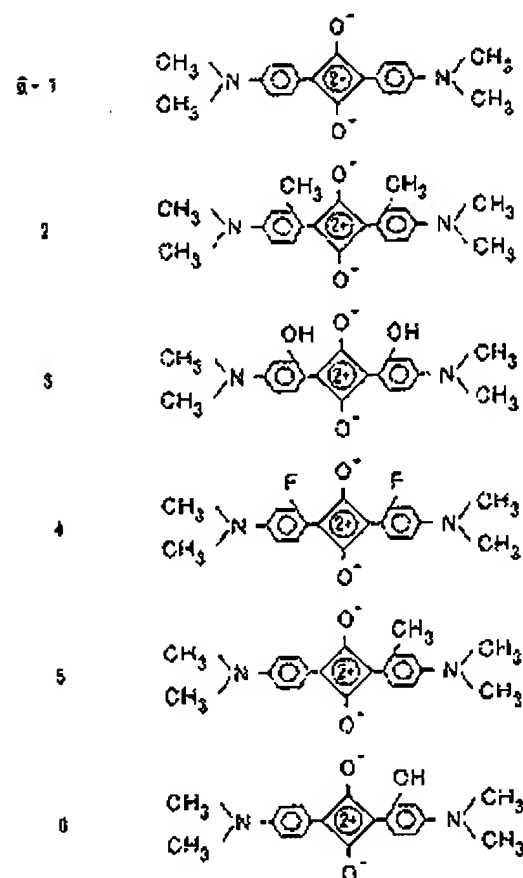
(式中、R₈及びR₉は、それぞれ水素原子、酸基、フッ素原子、アルキル基、-NR₁₆R₁₇(ここでR₁₆及びR₁₇、それぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルポニル基又はアリールカルボニル基を示す)アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、Fは、-NR₁₈R₁₉(ここでR₁₈及びR₁₉は、それぞれアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す)を示し、R₁₁ないしR₁₄は、それぞれ酸素原子、アルキル基、アリール基、-CONHR₂₀(ここで、R₂₀はアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す)、ハロゲン原子、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示す)。

特開平2-97961 (

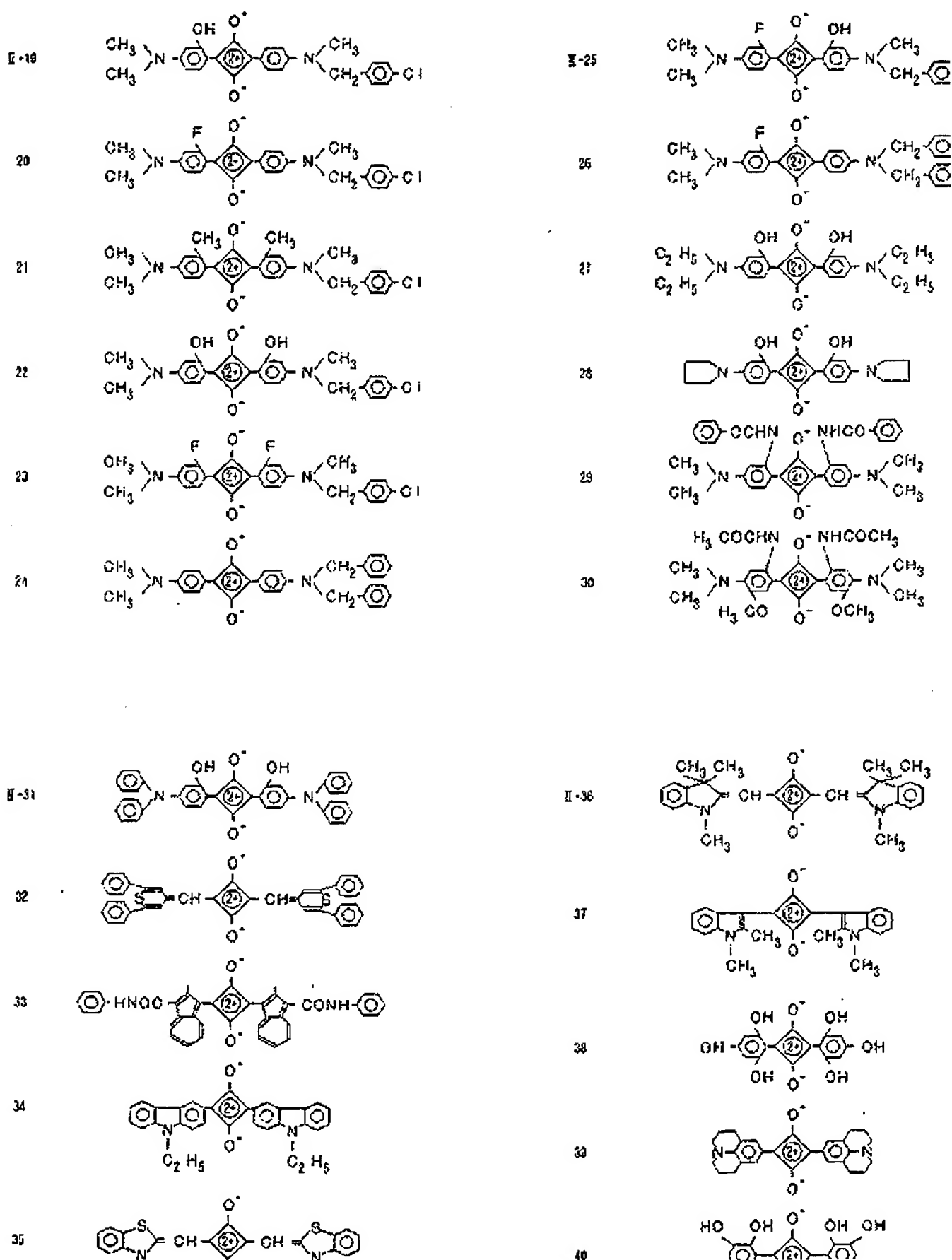
を示す] から選ばれた置換基を示す)

具体的には、例えば、次のものを例示することができる。

以下余白

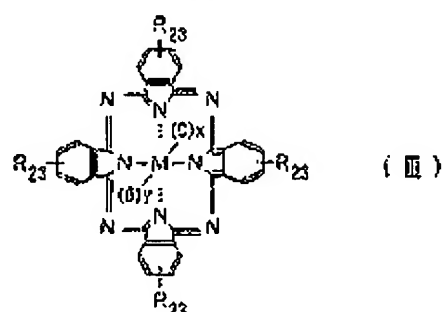


特開平2-97961



特開平2-97361 (フ)

フタロシアニン系顔料としては、下記一般式 (Ⅲ) で示されるものをあげることができる。

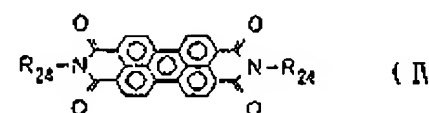


(式中、 R_{23} は水素原子、アルキル基、アリール基、アルアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、またはニトロ基を示し、 M は、2個の水素原子、又はCu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、Ti、Ru、Pd、In、Sn、Sb、Zn、Mg、Ga、Ge、As、Si、Hg、Tl、V、U、及びPdから選ばれた金属原子を示し、 C 及び D はそれぞれハロゲン原子または酸素原子を示し、 x 及び y は、それぞれ0又は1を示す。ただし、 M が2個の金属原子の場合には、 x 及び y は共に0を示し、 M が3個の金属原子の場合は、 x は1、

y は0を示し、 M が4個の金属原子の場合は、及び y は共に1を示し、 M がVの場合は、 C は酸素原子で、 x は1、 y は0を示し、 M がVの場合は、 C 及び D は酸素原子で、 x 及び y は共に1を示す)

具体的には、例えば、無金属フタロシアニン銅フタロシアニン、バナジウムフタロシアニン、タニウムフタロシアニン、アルミニウムフタロシアニン、ガリウムフタロシアニン、インジウムフタロシアニン、タリウムフタロシアニン、ケイ素フタロシアニン、ゲルマニウムフタロシアニン、フタロシアニン、鉛フタロシアニン、及び上記フタロシアニン類のハロゲン化合物等をあげることができる。

又、ペリレン系顔料としては、例えば、下記一般式 (Ⅳ) で示される化合物をあげることができる。

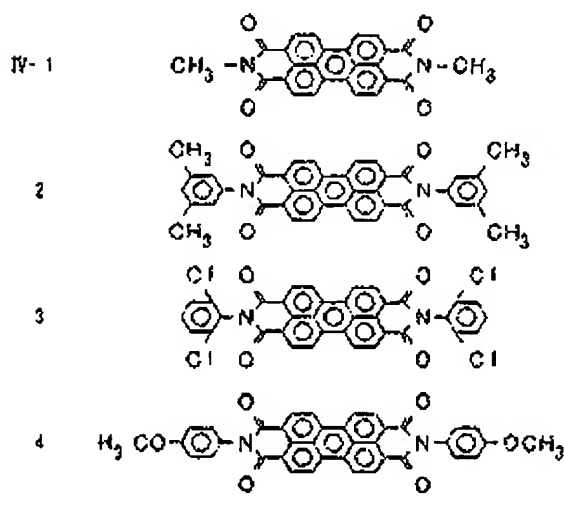


(式中、 R_{24} は、置換されていてもよいアルキル基、アリール基又はアルアルキル基を示す)

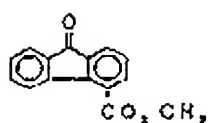
具体的には、例えば次のものを例示することができる。

一方、上記一般式 (Ⅰ) で示されるフルオレン化合物の具体例としては、例えば、次のものを例示することができる。

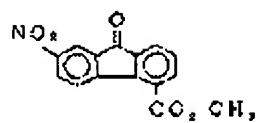
以下余白



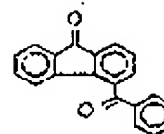
特開平2-97961



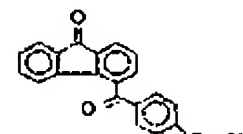
I-1



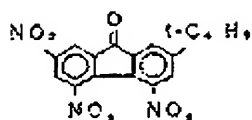
I-2



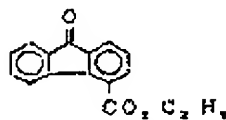
I-11



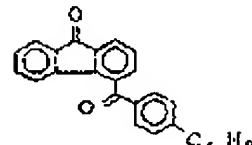
I-12



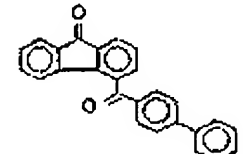
I-3



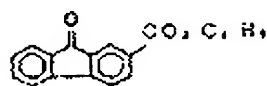
I-4



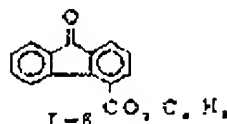
I-13



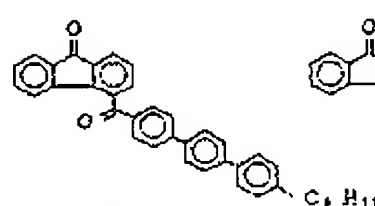
I-14



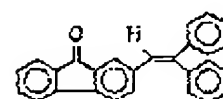
I-5



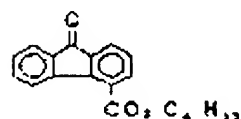
I-6



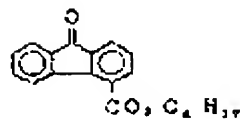
I-15



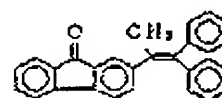
I-16



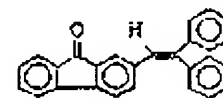
I-7



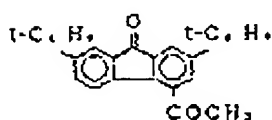
I-8



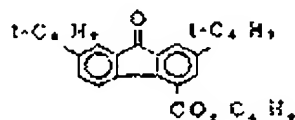
I-17



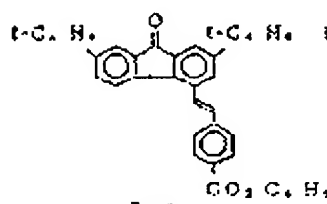
I-18



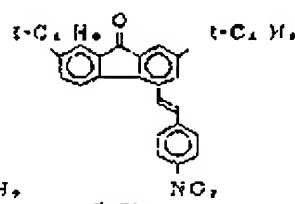
I-9



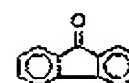
I-10



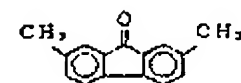
I-19



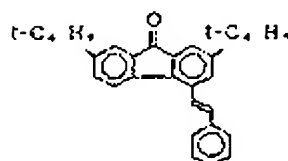
I-20



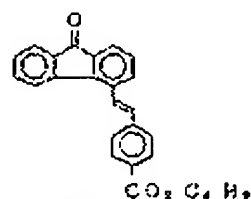
I-27



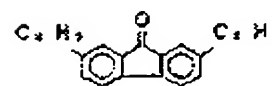
I-28



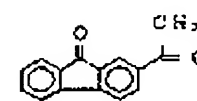
I-21



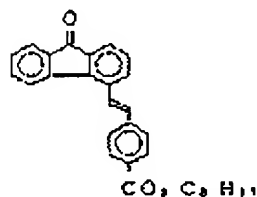
I-22



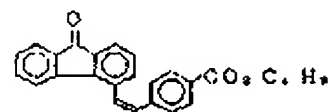
I-29



I-30



I-23



I-24

以下余白

特開平2-97961 (C)

上記の正孔輸送性の電荷発生顔料と上記のフルオレノン化合物の為の結着樹脂としては、ポリスチレン、シリコーン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリエステル、ビニル系樹脂、セルロース類、アルキッド樹脂など、従来公知のものならば、どの様なものでも使用することができる。

本発明における電荷発生層において、上記フルオレノン化合物は、正孔輸送性の電荷発生顔料に対して、0.01~2 当量、好ましくは0.1~1 当量の範囲で含有させる。フルオレノン化合物の量が0.01当量よりも少ないと、前述の光感度の増加、露光部/非露光部の電位の環境変動及び繰返し変動の低減に対する効果が少なくなり、2 当量よりも高くなると、暗減衰が大巾に増大し、帯電電位が低下し、非露光部にトナーを形成する電子写真プロセスでは、背景部がかぶりやすくなるので、上記の範囲が好ましい。

又、正孔輸送性の電荷発生顔料は、結着樹脂1重量部に対して0.1~10重量部の範囲で配合す

るのが好ましい。

上記の正孔輸送性の電荷発生顔料と上記のフルオレノン化合物を電荷発生層中に含有させる方法としては、種々の方法が採用できる。例えば、のようにして含有させることができる。①正孔輸送性の電荷発生顔料とフルオレノン化合物とを結着樹脂の溶剤溶液に加え、分散させる、散方法としては、ボールミル分散法、アトライ一分散法、サンドミル分散法、超音波分散法等通常採用される方法が使用できる。②まず正孔輸送性の電荷発生顔料を結着樹脂の溶剤溶液に散させ、得られた分散液中にフルオレノン化合物を添加する。③正孔輸送性の電荷発生顔料を、めフルオレノン化合物の溶液で処理して吸着させ、次いで結着樹脂の溶剤溶液中に分散させる。④正孔輸送性の電荷発生顔料を結着樹脂の溶剤溶液に分散させ、塗布によって皮膜を形成した後、皮膜をフルオレノン化合物の溶液で処理し、含浸させる。

更に、この分散の際、電荷発生顔料の粒子を

均粒径3 μm以下、好ましくは0.5 μm以下の粒子サイズにすることが有効である。

又、分散に際して使用する溶剤としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム等の通常の有機溶剤を単独又は2種以上混合して用いることができる。

電荷発生層を設ける際に用いる塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法など

成される。電荷輸送材料としては、2,5-ビス(ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアール等のオキサジアゾール誘導体、1,3,5-トリエニル-ピラゾリン、1-[ピリジル-(2)]-3-1ジエチルアミノスチリル)-5-(n-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン誘導体、リフェニルアミン、ジベンジルアニリン等の芳族第3級アミノ化合物、N,N'-ビス-(3-メチルエニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミンの芳香族第3級ジアミノ化合物、3-(4'-ジメチルアミノフェニル)-5,6-ジ-(4'-メトキシフェニル)-1,2,4-トリアジン等の1,2,4-トリアジン誘導体、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド-1,ジフェニルヒドラゾン等のヒドラゾン誘導体、フェニル-4-スチリルキナゾリン等のキナゾリン誘導体、6,6'-ジ(4'-メトキシフェニル)-2,2'-

特開平2-97961 (1

たトナー像を保持する電子写真感光体に転写材を重ね合わせ、該転写材の裏面より正電荷を付与し、トナー像を転写材上に転写することからなる画像形成方法に特に適している。

本発明の電子写真感光体が適用される画像形成方法について説明すると、感光体表面を一様帯電する手段としては、コロトロン、スコロトロン、ダイコロトロン、ピンコロトロン等のコロナ放電器、及び帯電ローラー等が使用できる。初期帯電電位は、 $-700 \sim -200 \text{ V}$ の範囲に設定するのが好ましい。

画像露光手段としては、照明ランプと結像光学系からなる照明光学系、レーザー光発生源とレーザー光偏向器からなるレーザー露光光学系、LEDアレイ、液晶ライトバルブ、真空蛍光管アレイ、オプティカルファイバーアレイ、光導波管アレイ等、任意のものを使用することができるが、感光体の分光感度領域の波長光を発する光源を使用するのが好ましい。

画像露光によって形成された静電潜像は、現像

剤を用いて現像し、トナー像を形成させる。現像剤としては、キャリアとトナーとからなる二成分現像剤或いはトナーのみよりなる一成分現像剤を用いることができる。トナー粒子としては、特に磁性粉を含む磁性トナーであっても、又、非磁性トナーであってもよい。現像に際しては、この現像剤を担持する現像剤担持体を有する現像器を用い、トナー粒子を静電潜像に近接または接触させ、トナー粒子を静電潜像の電位に応じて選択的に付着させる。

この場合、トナーの帯電極性により、トナー感光体上の静電潜像の低電位部（露光部）に付着するか（反転現像）、又は高電位部（非露光部）に付着する（正転現像）が、それ等は、トナーの帯電極性を選択することによって実施することができる。本発明の電子写真感光体は、本質的に負帯電性であるために、反転現像の場合には、電極性が負のトナーが選択され、正転現像の場合には、帯電極性が正のトナーが選択される。

現像に際しては、電子写真感光体の支持体、

像剤担持体との間にバイアス電圧を印加することができる。バイアス電圧は直流電圧、又は直流電圧を重ねた交流電圧が使用できる。特に反転現像を行う場合には非露光部電位に等しいか、又はそれより低いバイアス電圧を印加することが必要である。

現像によって形成されたトナー像は、任意の方法によって転写材に転写することができる。転写手段としては、上記したコロナ帯電器の他、転写電圧が印加された転写ロール、圧接ロール等が使用できるが、特にコロナ放電器を用い、転写材の裏面から電荷を付与して転写を行う露背転写が有効である。例えば、反転現像を行って形成された負に帯電しているトナー粒子の場合には、転写材の裏面から正のコロナ放電を施すことにより、好適に転写される。

準備される。

又、本発明の電子写真感光体は、いわゆる多色カラー画像形成方法にも好適に使用することができる。

例えば、電子写真感光体の裏面を一様に負に帯電させた後、第1の画像露光を施して第1の静電潜像を形成し、その第1の静電潜像の低電位部に帯電したトナーを付着させて第1のトナー像を形成し、次いで、第2の画像露光を施して第2の静電潜像を形成し、その第2の静電潜像の高電位部に正に帯電した第2のトナーを付着させて第2のトナー像を形成し、次いで第1及び第2のトナー像の極性を一方の極性に揃えた後、第1及び第2トナー像を保持する電子写真感光体に転写材を重ね合わせ、転写材の裏面より第1及び第2トナー像の極性と逆極性の電荷を付与し、第1及

特開平2-97361

段、現像手段及び転写手段としては、前記したものと同様なものが使用できる。

まず、感光体表面を一様に負に帯電させ、次いで第1の画像露光が施される。第1の画像露光は、画像部に相当する部分を露光する画像部露光が採用される。形成された第1の静電潜像は、第1の現像剤を用いて現像し、第1のトナー像を形成させるが、この場合、初期帯電電位よりも低電位のバイアス電圧が印加された現像剤担持体を用い、第1の静電潜像の低電位部（露光部）に、負に帯電した第1のトナーを付着させて第1のトナー像を形成させる。

次いで、第2の画像露光が行われるが、第2の画像露光では、非画像部に相当する部分を露光する背景部露光が採用される。又、第2の画像露光に使用される光源は、その光強度を第1の画像露光に用いられるものよりも弱くして、背景部に相当する感光体の電位が、初期帯電電位のほぼ半分に低下するように露光するようなものを採用するのが好ましい。

明の電子写真感光体は、負帯電性であるため、トナーは正の極性に揃えるのが好ましい。転写前帯電は、正の直流電圧を重畳した交流電圧を使用するのが好ましい。

次いで、感光体上のトナー像に転写材を重ね合わせ、転写材の裏面からトナー像の極性とは反対の極性、例えば、トナー像を正の極性に揃えた場合には、負の極性の帯電電位を印加し、トナー像を転写材上に転写する。この場合、転写電位としては負の直流電圧を使用するのが好ましい。

以上のようにして、画像形成が行われるが、第1トナー及び第2トナーは、それぞれ適宜の色のものを選択することができ、例えば、電子写真感光体がドラム状の場合には、ドラム1回転の間に2色画像を得ることができる。

実施例

次いで、第2の画像露光で露光されなかった分（第2の画像露光における画像部）に正に帯電した第2のトナーを付着させる。この場合に前記した背景部に相当する感光体の電位よりも高いバイアス電圧を印加した現像剤担持体上に第2のトナーを担持させて現像を行うのが好ましい。又、第2の現像は、既に第1のトナーが担持した感光体上に行う、いわゆる重ね現像である。第1のトナー像の像ずれや、第1のトナーの現像液への混入を防止するために、第2の現像に際しては、トナーと負帯電性の低密度キャリアからなる二成分現像剤を用いるのが好ましい。また、キャリアの密度は4.0 g/㎠以下のものが好ましい。

感光体上に第1及び第2のトナー像を形成後、これ等のトナー像は転写材上に転写される。この場合、これ等のトナーは互いに逆極性になっているために、いずれか一方の極性に揃え難い。極性を揃えるためには、転写前帯電によるコロナ放電により行うことができる。

アルミニウムパイプの表面をバフ研磨により面粗さが $R_a = 0.17 \mu\text{m}$ となるように処理した後、下引層を形成するために、下記の組成割合を調整した。

ポリアミド樹脂（ラッカマイト5003 大日本インキ化学調製）	1 重量
メタノール	5 重量
n-ブタノール	3 重量
水	1 重量

上記混合物を、浸漬塗布によって塗布し、70℃で10分間乾燥し、膜厚1 μm の下引層を形成。次いで、下記成分の混合物を調製した。

X型無金属フタロシアニン	1 重量
フルオレノン化合物	顔料に対し
（例示化合物I-15）	0.3 当
ポリビニルアチラル樹脂	

特開平2-97361 (1

たサンドミルにより10時間分散処理し、顔料の平均粒径約0.05 μ mの分散液を調製した。得られた分散液を上記下引層上に浸漬塗布法によって塗布し、120℃で10分間加熱乾燥して、膜厚0.25 μ mの電荷発生層を形成した。

更に、下記成分の混合物を調製した。

N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス
(3-メチルフェニル)-[1,1'-
ビフェニル]-4,4'-ジアミン 2 重量部
ポリカーボネート樹脂
(ビスフェノールZタイプ) 3 重量部
モノクロロベンゼン 20 重量部

この混合物を、上記電荷発生層の上に浸漬塗布法によって塗布し、110℃で60分間乾燥して、膜厚20 μ mの電荷輸送層を形成した。

このようにして作成された電子写真感光体を、スコロトロン(グリッド印加電圧:-300V)を用いて負に帯電させ、次いで、半導体レーザー(780nm 発振)により露光して光減衰させ、露光後、0.3秒後の位置(帯電後0.6秒後の位置に相

当)に、表面電位計プローブを置き、非露光時電位(VH)と露光時の電位(VL:30 μ g/cm²露光)を測定した。更に、このプローブの後に、ロトロン(ワイヤー印加電圧:+5.0KV)を置き、正帯電させ、その後、タングステンランプより除電させた。このシステムにおいて、負露光-正帯電-除露光を1サイクルとし、2サイクルまでのVH及びVLの変化を測定した。この測定は、32℃、85%RH:20℃、55%RH:510℃、15%RHの各環境下で行った。結果を第1に示す。又、上記の電子写真感光体をレーザープリンター(商品名:XP-11、富士ゼロックス製)に搭載し、A4サイズ用紙で500枚連続プリントした後、B4サイズ用紙のみでプリントしA4サイズ用紙が通過した部分と、それ以外部分の印字の濃度差と、それぞれの部分での背景のカブリについて、32℃、85%RHの環境下で計した。その結果を下記第2表に示す。

なお、このレーザープリンターでは、現像剤として、負極性の磁性成分トナーが使われてい

DC+4.8KVの転写コロトロンにより、露光部に付着したトナー像を転写するものであった。

実施例2～7

フルオレノン化合物(例示化合物I-15)の量を、顔料に対して、それぞれ0.005当量(実施例2)、0.01当量(実施例3)、0.1当量(実施例4)、1.0当量(実施例5)、2.0当量(実施例6)又は4.0当量(実施例7)に変更した以外は、実施例1と全く同様にして電子写真感光体を作成し、同様に評価を行った。その結果を、第1表及び第2表に示す。

比較例1

フルオレノン化合物を添加しなかった以外は、実施例1と全く同様にして電子写真感光体を作成し、同様に評価を行った。その結果を第1表及び

果を、第1表及び第2表に示す。

以下余白

特開平2-3796

第 1 表

実施例	電荷発生剤	フルオレノン化合物 No.	添加量 (当量)	32℃, 85%RH		20℃, 55%RH		(湿度はV)	
				1サイ クル目	200サイ クル目	1サイ クル目	200サイ クル目	1サイ クル目	200サイ クル目
実施例1	×型無金属 フタロシアニン	I-15	0.3	VH -263	-235	-263	-202	-265	-285
実施例2	*	I-15	0.005	VH -220	-216	-251	-243	-279	-282
実施例3	*	I-15	0.01	VH -268	-245	-252	-250	-257	-255
実施例4	*	I-15	0.1	VH -254	-232	-257	-246	-261	-244
実施例5	*	I-15	1.0	VH -238	-238	-261	-281	-282	-204
実施例6	*	I-15	2.0	VH -239	-236	-243	-243	-245	-265
実施例7	*	I-15	4.0	VH -159	-157	-162	-162	-164	-165
比較例1	*	-	-	VH -229	-254	-245	-245	-249	-244
実施例8	*	I-5	0.3	VH -271	-278	-274	-272	-275	-274
実施例9	*	I-7	0.3	VH -269	-266	-269	-269	-270	-272
実施例10	*	I-16	0.3	VH -269	-268	-263	-263	-264	-263
実施例11	*	I-22	0.3	VH -263	-260	-265	-264	-266	-268

第 2 表

実施例	電荷発生剤	フルオレノン化合物 No.	添加量 (当量)	A 4 サイクルの電圧が通過した部分と透過しなかった部分の電子移動度比		A 4 サイクルの電圧が通過した部分と透過しなかった部分の電圧比	
				電圧が通過した部分	電圧が透過しなかった部分	電圧が通過した部分	電圧が透過しなかった部分
実施例1	×型無金属 フタロシアニン	I-15	0.3	均一	均一	かぶりなし	かぶりなし
実施例2	*	I-15	0.005	電圧が通過しなかった部分の電子移動度が上昇	均一	かぶりなし	かぶりあり
実施例3	*	I-15	0.01	均一	均一	かぶりなし	かぶりなし
実施例4	*	I-15	0.1	均一	均一	かぶりなし	かぶりなし
実施例5	*	I-15	1.0	均一	均一	かぶりなし	かぶりなし
実施例6	*	I-15	2.0	均一	均一	かぶりなし	かぶりなし
実施例7	*	I-15	4.0	均一	均一	かぶりあり	かぶりあり
比較例1	*	-	-	電圧が通過しなかった部分の電子移動度が上昇	均一	かぶりなし	かぶりあり
実施例8	*	I-5	0.3	均一	均一	かぶりなし	かぶりなし
実施例9	*	I-7	0.3	均一	均一	かぶりなし	かぶりなし

実施例 12 ~ 17

実施例 1 における×型無金属フタロシアニン及びフルオレノン化合物を、第3表に示す化合物に変えた以外は、実施例 1 と全く同様にして電子写真感光体を作成し、同様に評価を行った。その結果を、第3表及び第4表に示す。

比較例 2 ~ 7

フルオレノン化合物を添加しなかった以外は、実施例 12 ~ 17 と全く同様にして電子写真感光体を作成し、同様に評価を行った。その結果を第3表及び第4表に示す。

以下余白

第 3 表

実施例	電荷発生剤	フルオレノン化合物 No.	添加量 (当量)	32℃, 85%RH		20℃, 55%RH		(湿度はV)	
				1サイ クル目	200サイ クル目	1サイ クル目	200サイ クル目	1サイ クル目	200サイ クル目
I-3	*	I-4	0.3	VH -265	-264	-265	-267	-265	-269
I-6	*	I-5	0.3	VH -279	-275	-283	-281	-283	-284
I-10	*	I-16	0.3	VH -265	-265	-268	-268	-276	-282
I-12	*	I-18	0.3	VH -267	-267	-269	-269	-269	-269
I-20	*	I-20	0.3	VH -261	-259	-263	-262	-265	-266
比較例2	*	I-25	0.3	VH -249	-247	-253	-253	-254	-256
I-3	*	-	-	VH -287	-284	-288	-282	-291	-293
I-6	*	-	-	VH -265	-263	-268	-268	-278	-283
I-10	*	-	-	VH -261	-259	-263	-262	-265	-266
I-12	*	-	-	VH -279	-275	-283	-281	-283	-284
I-20	*	-	-	VH -265	-265	-268	-268	-276	-282

特開平2-97961

第4表

実施例	電子写真感光体	フルオレノン化合物 No.	フルオレノン化合物量 (当量)	A4サイズの用紙が通過した回数と感光した部分の面積 (mm ²)	A4サイズの用紙が通過した回数	感光した部分の面積 (mm ²)
実施例1	I-3	I-4	0.3	均一	均一	均一
実施例2	I-6	I-6	0.3	均一	均一	均一
実施例3	I-19	I-10	0.3	均一	均一	均一
実施例4	I-12	I-14	0.3	均一	均一	均一
実施例5	I-76	I-20	0.3	均一	均一	均一
実施例6	バタシキアミン	I-25	0.3	均一	均一	均一
比較例1	I-3	-	-	不均一 (感光した部分の面積が大きい)	不均一	不均一
比較例2	I-6	-	-	均一	均一	均一
比較例3	I-10	-	-	均一	均一	均一
比較例4	I-14	-	-	均一	均一	均一
比較例5	I-20	-	-	均一	均一	均一
比較例6	I-25	-	-	均一	均一	均一
比較例7	バタシキアミン	-	-	均一	均一	均一

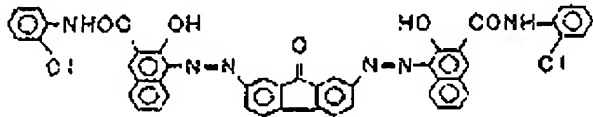
のVH及びVLの変化を測定した。この測定は、32℃、85%RH；20℃、55%RH；及び10℃、15%RHの各環境下で行った。結果を第5表に示す。

比較例8

実施例18において、フルオレノン化合物を添加しなかった以外は、まったく同様にして電子写真感光体を作成し、同様に評価を行った。その結果を第5表に示す。

比較例9及び10

実施例19において、ペリレン顔料（例示化合物IV-1）の代わりにジプロモアントアントロン又は下記構造式で示されるビスアゾ顔料



実施例18～24

基体として、外径84mmφ、長さ310mmの鏡削加工されたアルミニウムパイプを用い、電子写真感光体としてペリレン顔料（例示化合物IV-1）を用い、フルオレノン化合物として、第5表に示す化合物を用いた以外は、実施例1と全く同様にして電子写真感光体を作成した。

このようにして作成された電子写真感光体をスコロトロン（グリッド印加電圧：-300V）において負に帯電させ、次いで、ハロゲンランプ（550nmを中心波長とする干渉フィルター光）により露光して光減衰させ、露光後、0.6秒後の位置（帯電後、0.6秒後の位置に相当）に電位計プローブを置き、非露光時の電位（VL）と露光時の電位（VH：36erg/cm²露光）を測定した。更に、このプローブの後に、スコロトロン（イヤー印加電圧：+5.0KV）を置き、正帯電させ、その後、タングステンランプにより除電を行った。このシステムにおいて、負帯電-露光-正帯電-除露光を1サイクルとし、200サイクルを繰り返した。このシステムにおいて、負帯電-露光-正帯電-除露光を1サイクルとし、200サイクルを繰り返した。

を添加しなかった以外は、全く同様にして電子写真感光体を作成し、同様に評価を行った。その結果を第5表に示す。

以下余白

特開平2-97961 (

第 5 表

電荷発生 源 種	フクロレノン No.	露光量 (mJ/cm ²)	32℃、85%RH				20℃、55%RH				10℃、15%RH			
			1サイクル VH	1サイクル VL	200サイクル VH	200サイクル VL	1サイクル VH	1サイクル VL	200サイクル VH	200サイクル VL	1サイクル VH	1サイクル VL	200サイクル VH	200サイクル VL
実施例18	1-10	0.3	-278	-159	-281	-157	-281	-162	-280	-161	-281	-162	-281	-164
実施例19	1-3	-	-283	-161	-281	-159	-284	-162	-284	-163	-284	-162	-284	-164
実施例20	1-8	-	-271	-154	-272	-152	-273	-156	-271	-155	-275	-157	-275	-151
実施例21	1-12	-	-272	-157	-272	-156	-272	-159	-278	-169	-278	-161	-281	-164
実施例22	1-18	-	-283	-164	-282	-161	-285	-166	-285	-164	-285	-162	-285	-162
実施例23	1-23	-	-283	-151	-283	-154	-276	-152	-276	-152	-272	-154	-271	-153
実施例24	1-24	-	-275	-159	-274	-157	-278	-162	-277	-162	-276	-164	-278	-164
比較例5	-	-	-271	-153	-253	-131	-242	-111	-243	-111	-248	-113	-249	-112
比較例9	1-73	0.3	-276	-143	-254	-137	-240	-103	-242	-103	-243	-103	-247	-101
比較例10	1-13	-	-243	-149	-232	-141	-238	-176	-236	-168	-240	-181	-245	-185
比較例11	-	-	-271	-147	-257	-135	-249	-176	-245	-165	-241	-181	-244	-183
比較例12	-	-	-249	-135	-238	-113	-240	-105	-241	-113	-244	-113	-249	-121

実施例 25 及び 比較例 13

実施例 1 及び 比較例 1 において作成された写真感光体を用い、スコロトロン（グリッド電圧：-300V）を用いて負に帯電させ、次の半導体レーザー（780nm 発振）により画像露光減衰させ、露光後、0.3 秒後の位置（帯電 0.6 秒後の位置に相当）に、表面電位計プローブを置き、非露光時の電位（VH）と露光時の（VL：200mJ/cm²露光）を測定した。更に、プローブの後に、コロトロン（ワイヤー印加 -5.0 KV）を置き、負帯電させ、その後、グステンランプにより除電させた。このシステムにおいて、負帯電—露光—負帯電—除露光をイクルとし、200 サイクルまでの VH 及び VL 変化を測定した。この測定は、32℃、85% RH で、55%RH；及び 10℃、15%RH の各環境下でた。結果を第 5 表に示す。

第 6 表

フクロレノン No.	露光量 (mJ/cm ²)	32℃、85%RH				20℃、55%RH				10℃、15%RH			
		1サイクル VH	1サイクル VL	200サイクル VH	200サイクル VL	1サイクル VH	1サイクル VL	200サイクル VH	200サイクル VL	1サイクル VH	1サイクル VL	200サイクル VH	200サイクル VL
1-15	0.3	-251	-159	-249	-158	-252	-161	-252	-161	-254	-163	-253	-162
-	-	-226	-149	-211	-142	-257	-168	-251	-162	-252	-117	-253	-124

実施例 26 及び 比較例 14

基体として、外径 84mmφ、長さ 310 mm の鋭削加工されたアルミニウムパイプの表面を砥磨により、表面粗さが Ra=0.15μm となるよう処理した。次いで、実施例 1 又は 比較例 1 になると同様にして電子写真感光体を作製した。

このようにして作製された電子写真感光体複写機（FX2700 富士ゼロックス製）を改造 2 色レーザープリンター（帯電—一次レーザー露光部への負帯電性赤色トナー現像—2 色レーザー露光—未露光部への正帯電性黒色トナー像—DC を重畳した AC 転写前帯電—負 DC トロン印加による転写—クリーニング—除電）に改造し、84 サイズの用紙で、と黒色の混ざったパターンを繰り返し 500 枚

特開平2-97061 (

統紋数と共に背景部に赤色トナーのカブリが増え始め、赤色の印字は太りはじめ、黒色の印字は薄くなった。

発明の効果

本発明の電子写真感光体は、上記のように電荷発生層に、結着樹脂中に正孔輸送性の電荷発生顔料と、上記一般式(Ⅰ)で表わされるフルオレノン化合物とを含有させたものであり、フルオレノン化合物を添加しない場合に比して、感度が向上し、帯電性がよく光感度及び帯電電位が環境変化に対して安定であり、又、露光部及び非露光部の電位が多数枚複写時においても低下することなく安定であるという優れた効果を有する。

本発明の電子写真感光体は、特に、一様負帯電—画像露光—反転現像—正帯電転写—除電の各操作を繰り返す電子写真画像形成法に適用した場合、例えばレーザープリンタ等に使用する場合に適しており、そしてその場合には、画像露光における感光体の表面電位は、初回の画像形成操作から、多数回の画像形成操作を繰り返した後まで、繰り

返し画像形成操作に伴う電位の低下を起こすことなく、常に安定した表面電位を維持しておいたがって、安定した画像濃度の画像をえることができ、又カブリの発生を抑制することができ

又、多数回の画像形成操作を繰り返した後、転写用紙を幅広のサイズのものに変更した場合、転写用紙の幅差に相当する部分において転写が高くなることなく、したがって、背景部カブリのない均一な濃度の画像を得ることができ

なお、電荷発生層中に上記フルオレノン化合物が含まれない場合には、露光部及び非露光部電位が繰り返し画像形成操作に伴って、次第に上昇し、画像濃度が次第に上昇し、背景部はカブリ発生する。又、多数回の画像形成操作を繰り返した後、転写用紙を幅広のサイズのものに変更場合には、転写用紙を幅差に相当する部分において、画像濃度の上昇及び背景部のカブリが見える。

更に、本発明の電子写真感光体は、いわゆるバス多色カラー画像形成方法にも適用するこ

できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図乃至第4図は、それぞれ本発明の電子写真感光体の構成を説明するための模式的断面図である。

1…電荷発生層、2…電荷輸送層、3…導電性支持体、4…下引層、5…保護層。



第1図

1…電荷発生層
2…電荷輸送層
3…導電性支持体
4…下引層
5…保護層



第2図



第3図

特許出願人 富士ゼロックス株式会社
代理人 弁理士 渡部 剛

特開平2-97061 (1)

第1頁の続き

⑫発明者	佐藤	克洋	神奈川県南足柄市竹松1600番地 竹松事業所内	富士ゼロックス株式会
⑬発明者	額田	克己	神奈川県南足柄市竹松1600番地 竹松事業所内	富士ゼロックス株式会
⑭発明者	丸茂	晴生	神奈川県南足柄市竹松1600番地 竹松事業所内	富士ゼロックス株式会

手続補正書 (自発)

平成 1 年 7 月 19 日

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 事件の表示

昭和63年 特許願 第249732号

2. 発明の名称

電子写真感光体及び画像形成方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都港区赤坂3丁目3番5号

名 称 (549) 富士ゼロックス株式会社

代表者 小林陽太郎

4. 代理人

住 所 〒101

東京都千代田区神田錦町1丁目8番5号

電話 03(310)170

電報 208410170

6. 補正の内容

(1) 明細書第9頁下から第5行目の「電荷輸送9」を「電荷輸送層2」に補正する。

(2) 同第11頁第2行目の「磁石」を「磁石」補正する。

(3) 同第32頁第7行目の「分散させる。」を「分散させる。」に補正する。

以